

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-49159

(43)公開日 平成6年(1994)2月22日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 8 G 8/10
F 1 6 D 69/02

識別記号

N B C

府内整理番号

8416-4 J
8009-3 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全5頁)

(21)出願番号

特願平4-202499

(22)出願日

平成4年(1992)7月29日

(71)出願人 000183277

住友デュレズ株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

(72)発明者 小林 孝

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住

友デュレズ株式会社内

(72)発明者 野口 寂一

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住

友デュレズ株式会社内

(54)【発明の名称】 摩擦材用ノボラック型フェノール樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】 フェノール類とホルムアルデヒド類と酸性物質を必須成分として得られるノボラック型フェノール樹脂において、フェノール樹脂中の1核体成分の含有量が1重量%以下、2核体成分の含有量が2重量%以下、数平均分子量が300~800であり、数平均分子量に対する重量平均分子量の比が1.0~2.0である摩擦材用ノボラック型フェノール樹脂組成物。

【効果】 得られた摩擦材は過酷な条件での制動時においても摩擦係数が安定し、耐摩耗性・機械的強度に優れ、また鳴き及び臭気が低減され、自動車、鉄道車両、航空機、産業機械等の制動部品に好適である。

1

〔特許請求の範囲〕

〔請求項1〕 摩擦材用組成物において、フェノール樹脂成分が、フェノール類とホルムアルデヒド類と酸性物質を必須成分として得られるノボラック型フェノール樹脂であって、フェノール樹脂中の1核体成分の含有量が1重量%以下であり、且つ2核体成分の含有量が2重量%以下であることを特徴とする摩擦材用ノボラック型フェノール樹脂組成物。

〔請求項2〕 ノボラック型フェノール樹脂の数平均分子量が300～800であり、且つ数平均分子量に対する重量平均分子量の比が1.0～2.0であることを特徴とする請求項1記載の摩擦材用ノボラック型フェノール樹脂組成物。

〔請求項3〕 1核体成分の含有量が1重量%以下であり、2核体成分の含有量が2重量%以下であって、数平均分子量が300～800であり、数平均分子量に対する重量平均分子量の比が1.0～2.0であることを特徴とする摩擦材用ノボラック型フェノール樹脂。

〔発明の詳細な説明〕

〔0001〕

〔産業上の利用分野〕 本発明は摩擦特性に優れた摩擦材用ノボラック型フェノール樹脂組成物に関するものである。

〔0002〕

〔従来の技術〕 自動車、産業機械には動力の制動または伝達のためブレーキライニング、ディスクパッド、クラッチフェーミング等の摩擦材が使用されている。この摩擦材は、一般にアスベスト、ガラス繊維、アラミド繊維、金属繊維等の基材とカシューダスト、メラミンダスト、ゴムダスト等の有機添加剤及び硫酸バリウム、炭酸カルシウム、ウォラストナイト、銅粉等の無機添加剤等をフェノール系の樹脂で結合して作られている。この摩擦材の評価は、高温時における摩擦係数・摩耗量・鳴き（制動時に発生する異音）などの摩擦性能、並びに曲げ強度・剪断強度などの機械的特性などに基づいて行われている。一方、昨今の急速な交通機関の高速化に伴い、この摩擦材に対して特に過酷な条件下での制動安定性と鳴きの低減によるフィーリング性の向上、及び分解ガスによる悪臭の低減が強く要求されている。このような状況下で摩擦材料の評価特性に最も大きく影響する要因は結合剤の選択によるとされている。この結合剤としては、耐熱性・耐摩耗性・機械的強度などの面から一般にフェノール樹脂が使用されている。

〔0003〕 またフェノール樹脂としては前記諸性能を改善するために変性フェノール樹脂の研究が盛んに行われており、柔軟性に優れる油変性フェノール樹脂・カシュー変性フェノール樹脂・ゴム変性フェノール樹脂・エボキシ変性フェノール樹脂・メラミン変性フェノール樹脂などが検討されている。しかし、これらの変性フェノール樹脂では、耐熱性が劣るため特に過酷な条件下での

2

制動安定性が得られず、鳴きが発生し不充分であった。また、悪臭が発生し環境上の問題点もあった。さらに、これらの変性フェノール樹脂の場合、未変性フェノール樹脂と比べ硬化性が遅くなり、成形性・作業性が悪いという難点があった。

〔0004〕

〔発明が解決しようとする課題〕 本発明は従来の摩擦材のこのような問題点を解決するため種々の検討の結果なされたもので、その目的とするところは摩擦特性・作業性・環境保全性に優れた摩擦材用ノボラック型フェノール樹脂組成物を提供することにある。

〔0005〕

〔課題を解決するための手段〕 本発明は、前記問題点を解決するために鋭意検討した結果、1核体及び2核体成分が大きく影響することを見出し、本発明を完成するに至った。即ち本発明は、摩擦材用組成物において、フェノール樹脂成分が、フェノール類とホルムアルデヒド類と酸性物質を必須成分として得られるノボラック型フェノール樹脂であって、フェノール樹脂中の1核体成分の含有量が1重量%以下であり、且つ2核体成分の含有量が2重量%以下であることを特徴とする摩擦材用ノボラック型フェノール樹脂組成物に関するものである。

〔0006〕 以下、本発明について具体的に説明する。フェノール樹脂中の1核体成分は、未反応の遊離モノマー及び2-メチロールフェノール類、4-メチロールフェノール類などであるが、遊離モノマーが大部分である。フェノール樹脂中の2核体成分は、2,2'-ジヒドロキシジフェニルメタン類、2,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン類及び4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン類などである。上記フェノール樹脂中の1核体成分の含有量は、1重量%以下が望ましく、1重量%を上回ると硬化した摩擦材中に低分子分が多く残るため、成形後の特にアフターキュア時に遊離モノマーが揮発し成形品に亀裂が生じ成形性が悪くなり、摩擦特性に悪影響を与える。またフェノール樹脂中の2核体成分の含有量は、2重量%以下が望ましく、2重量%を上回ると制動時特に高温下にさらされた時に2核体成分が揮発分解し、摩擦材表面の摩擦係数を低下させるとともに摩擦係数の変動により鳴きが発生し、さらには揮発分解した成分为悪臭を放ち環境を悪化させる。

〔0007〕 本発明において、ノボラック型フェノール樹脂の数平均分子量は、好ましくは300～800である。数平均分子量が300未満では、フェノール樹脂の融点が低下し固結が生じやすくなる。また、800を上回ると樹脂の流動性が低下し不均一となり、機械的強度が低下する。また、このノボラック型フェノール樹脂の数平均分子量に対する重量平均分子量の比は、好ましくは1.0～2.0である。この比が1.0未満では、樹脂の流動性が高過ぎて得られた摩擦材の気孔率が小さくなり摩擦係数が低下する。また、2.0を上回ると得られ

た摩擦材中の樹脂の硬化度にバラツキが生じ、安定した摩擦係数が得られなくなる。

【0008】ここでフェノール類としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン、カテコール、ハイドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、プロペニルフェノール、ブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノールなどが単独又は併用して使用される。またアルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、トリオキサン、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒドなどが単独又は併用して使用される。また触媒として用いられる酸性物質としては、亜硫酸、塩酸、硝酸、バラトルエンスルホン酸、酢酸亜鉛、炭酸亜鉛、酢酸など一般にノボラック型フェノール樹脂を製造する際に用いられる有機酸、無機酸又はそれ等の金属塩が単独又は併用して使用される。本発明のノボラック型フェノール樹脂は、これらのフェノール類、ホルムアルデヒド類及び触媒を反応釜に仕込み後、加熱し付加縮合させた後脱水反応することにより得られる。特に脱水反応において減圧下で反応生成物の温度を220～300°Cまで昇温させて得られる。

【0009】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。しかし本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。また、実施例及び比較例に記載されている「部」及び「%」は、すべて「重量部」及び「重量%」を示す。

《実施例1》冷却器と攪拌機付きの反応容器に、フェノール1500部、37%ホルマリン711部、次いで亜酸15部を仕込んだ。徐々に昇温して温度95°Cに達してから180分間還流反応を行った。次いで60Torrの減圧下で脱水反応を行い、温度が150°Cに到達した時より窒素ガスを吹込みながら脱水を続け、加熱を継続して内温を230°Cにし、この温度で更に4時間継続した。次いで20Torrの減圧下で真空脱水を1時間行った後、反応容器より排出して常温で固形のノボラック型フェノール樹脂1150部を得た。

《実施例2》冷却器と攪拌機付きの反応容器に、フェノール1200部、クレゾール300部、37%ホルマリン693部、次いで25%塩酸水5部を仕込んだ。徐々に昇温して温度95°Cに達してから180分間還流反応を行った。次いで60Torrの減圧下で脱水反応を行い、温度が150°Cに到達した時より窒素ガスを吹込みながら脱水を続け、加熱を継続して内温を230°Cにし、この温度で更に4時間継続した。次いで20Torrの減圧下で真空脱水を1時間行った後、反応容器より排出して常温で固形のクレゾール変性ノボラック型フェノール樹脂1180部を得た。

【0010】《実施例3》冷却器と攪拌機付きの反応容器に、ビスフェノールA1500部、37%ホルマリン511部、次いで亜酸15部を仕込んだ。徐々に昇温し

て温度95°Cに達してから180分間還流反応を行った。次いで60Torrの減圧下で脱水反応を行い、温度が150°Cに到達した時より窒素ガスを吹込みながら脱水を続け、加熱を継続して内温を230°Cにし、この温度で更に4時間継続した。次いで20Torrの減圧下で真空脱水を1時間行った後、反応容器より排出して常温で固形のノボラック型フェノール樹脂1350部を得た。

《実施例4》冷却器と攪拌機付きの反応容器に、フェノール1500部、37%ホルマリン906部、次いで亜酸15部を仕込んだ。徐々に昇温して温度95°Cに達してから180分間還流反応を行った。次いで60Torrの減圧下で脱水反応を行い、温度が150°Cに到達した時より窒素ガスを吹込みながら脱水を続け、加熱を継続して内温を260°Cにし、この温度で更に4時間継続した。次いで20Torrの減圧下で真空脱水を3時間行った後、反応容器より排出して常温で固形のノボラック型フェノール樹脂1550部を得た。

【0011】《比較例1》冷却器と攪拌機付きの反応容器に、フェノール1500部、37%ホルマリン806部、次いで亜酸15部を仕込んだ。徐々に昇温して温度95°Cに達してから180分間還流反応を行った。次いで60Torrの減圧下で脱水反応を行い、温度が150°Cに到達した時より窒素ガスを吹込みながら脱水を続け、加熱を継続して内温を260°Cにし、この温度で更に4時間継続した。次いで20Torrの減圧下で真空脱水を3時間行った後、反応容器より排出して常温で固形のノボラック型フェノール樹脂1350部を得た。

《比較例2》冷却器と攪拌機付きの反応容器に、フェノール1500部、37%ホルマリン840部、次いで亜酸15部を仕込んだ。徐々に昇温して温度95°Cに達してから180分間還流反応を行った。次いで60Torrの減圧下で脱水反応を行い、温度が150°Cに到達した後反応容器より排出して常温で固形のノボラック型フェノール樹脂1450部を得た。

【0012】《比較例3》冷却器と攪拌機付きの反応容器に、フェノール1500部、37%ホルマリン776部、次いで亜酸15部を仕込んだ。徐々に昇温して温度95°Cに達してから180分間還流反応を行った。次いで60Torrの減圧下で脱水反応を行い、温度が200°Cまで加熱した。更に温度200～210°C、真空度20Torrで1時間真空脱水を行った後、反応容器より排出して常温で固形のノボラック型フェノール樹脂1420部を得た。

《比較例4》冷却器と攪拌機付きの反応容器に、フェノール1500部、37%ホルマリン1035部、次いで亜酸15部を仕込んだ。徐々に昇温して温度95°Cに達してから180分間還流反応を行った。次いで60Torrの減圧下で脱水反応を行い、温度が200°Cまで加熱した。更に温度200～210°C、真空度20Torrで1時間真空脱水を行った後、反応容器より排出して常温で固形のノボラック型フェノール樹脂1500部を得た。

【0013】実施例1、2、3、4及び比較例1、2、

3、4で得られた8種類のノボラック型フェノール樹脂について、高速液体クロマトグラフィーによる1核体成分含有量、2核体成分含有量、数平均分子量、重量平均*

*分子量、分散度指数、及び東京都三点比較臭袋法による臭気濃度を測定し、その結果を表1に示す。

【表1】

表1 ノボラック型フェノール樹脂の特性

実験例 特性	実施例				比較例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
1核体成分含有量 (%)	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	6.2	0.8	0.2
2核体成分含有量 (%)	1.0	0.9	1.3	1.1	1.2	12.1	13.0	9.0
数平均分子量 Mn	440	530	475	600	550	510	495	750
重量平均分子量 Mw	560	920	691	970	1200	1090	900	1430
分散度指数 Mw/Mn	1.3	1.5	1.5	1.6	2.2	2.1	1.8	1.9
臭気濃度	130	120	240	150	160	2400	1300	1100

【0014】(臭気濃度の測定法)各フェノール樹脂0.1gを各々別々にセラミックボードにのせ、ついで300°Cに保持されたセラミックの燃焼管に各々別々に挿入し、同時に清浄空気をキャリアーガスとして1L/分の流量で10分間送り、10Lの清浄なサンプル袋に分解ガスをキャリアーガスと共に捕集した。このガスを東京都三点比較臭袋法に順じ、30倍、100倍、300倍、1000倍、3000倍に希釈した後、6人の測定者がこの希釈ガスを嗅ぎ、臭気を感じる最高希釈倍率から臭気濃度を統計的に計算して求めた。

30

【0015】次に、前記8種類のノボラック型フェノール樹脂を各々別々に硬化剤と共に粉碎して粉末とし、表2に示す配合割合で仕込み混合した。

【表2】

表2 配合割合

配合物	配合量(重量%)
アラミド繊維	5
硫酸バリウム	65
樹脂	10
その他の配合物	20

この配合物を温度160°C、圧力200kg/cm²で10分成形した後200°Cで5時間焼成して摩擦材を作成した。これらのJIS D 4411に準じて摩擦試験を行い、その結果を表3及び表4に示す。

【0016】

【表3】

40

表 3 摩擦試験結果

温度 (°C)	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4	
	摩擦係数	摩耗量	摩擦係数	摩耗量	摩擦係数	摩耗量	摩擦係数	摩耗量
100	0.37	1.0	0.38	0.7	0.37	0.7	0.38	0.6
150	0.38	1.4	0.40	0.7	0.39	0.4	0.39	0.9
200	0.38	2.3	0.39	1.2	0.38	1.3	0.40	1.1
250	0.36	3.3	0.37	2.3	0.36	2.0	0.37	2.2
300	0.33	4.8	0.36	3.8	0.35	3.8	0.35	4.0
350	0.33	6.2	0.36	5.7	0.35	4.9	0.36	5.7
100	0.36	1.8	0.38	1.5	0.36	2.4	0.38	1.9

【0017】

* * 【表4】

表 4 摩擦試験結果

温度 (°C)	比較例1		比較例2		比較例3		比較例4	
	摩擦係数	摩耗量	摩擦係数	摩耗量	摩擦係数	摩耗量	摩擦係数	摩耗量
100	0.37	1.7	0.33	1.3	0.35	1.0	0.35	1.3
150	0.38	2.7	0.30	2.1	0.33	1.9	0.34	2.9
200	0.36	3.2	0.30	3.3	0.31	3.1	0.34	3.1
250	0.34	4.3	0.29	4.7	0.30	4.2	0.33	4.7
300	0.30	8.8	0.26	7.8	0.28	7.0	0.33	8.0
350	0.30	13.7	0.24	13.1	0.26	10.7	0.30	11.7
100	0.34	4.5	0.28	2.4	0.30	1.9	0.33	1.9

【0018】

【発明の効果】本発明によるノボラック型フェノール樹脂組成物を使用することにより、過酷な条件での制動時

においても摩擦係数が安定し、耐摩耗性・機械的強度に優れ、また鳴き及び臭気が低減され、自動車、鉄道車両、航空機、産業機械等の制動部品に好適である。